

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

B

(11)Publication number : 01-221413

(43)Date of publication of application : 04.09.1989

(51)Int.Cl.

C08G 59/40

C08G 59/40

C08G 59/44

C08J 5/24

(21)Application number : 63-286809

(71)Applicant : DAINIPPON INK &amp; CHEM INC

(22)Date of filing : 15.11.1988

(72)Inventor : EBARA TOSHIHARU  
YOSHIZAWA MASAKAZU  
YAMAMOTO MITSURU

(30)Priority

Priority number : 62290671 Priority date : 19.11.1987 Priority country : JP

## (54) EPOXY RESIN COMPOSITION AND PREPARATION OF PREPREG AND LAMINATED SHEET THEREFROM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title compsn. providing a laminated sheet for an electrical insulating material having excellent heat resistance, water resistance and electrical characteristics, by compounding an epoxy resin with a specified copolymer resin and dicyandiamide.

CONSTITUTION: This epoxy resin compsn. is prepd. by compounding an epoxy resin (A) (e.g., bisphenol A epoxy resin) with a copolymer resin (B) wherein an arom. vinyl compd. and maleic anhydride are essential components and which has an acid value of 280 or higher (e.g., a styrene-maleic anhydride copolymer resin having an acid value of 300W600) and dicyandiamide (C). In said compsn., the components A, B and C are incorporated in such a way that the number of carboxyl groups in the component B based on an epoxy group in the component A is 0.4W1.2, the number of active hydrogen atoms. in the component C is 0.4W1.0 and the sum of the carboxyl groups and active hydrogen atoms. is 0.8W1.5. It is thus possible to obtain a laminated sheet having excellent heat resistance, water resistance and electrical characteristics.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Off

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-221413

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 08 G 59/40

59/44

C 08 J 5/24

識別記号

NJP

NJN

NHZ

CFC

庁内整理番号

A-7602-4J

B-7602-4J

7602-4J

6363-4F

⑭ 公開 平成1年(1989)9月4日

審査請求 未請求 請求項の数 12 (全7頁)

⑮ 発明の名称 エポキシ樹脂組成物及びこれを用いたプリプレグと積層板の製法

⑯ 特 願 昭63-286809

⑰ 出 願 昭63(1988)11月15日

優先権主張 ⑱ 昭62(1987)11月19日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭62-290671

㉑ 発 明 者 江 原 俊 治 千葉県千葉市菅田町1-929-1

㉒ 発 明 者 吉 沢 正 和 千葉県市原市村上1799-1

㉓ 発 明 者 山 本 充 千葉県市原市辰巳台東4-4

㉔ 出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

㉕ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

明 細 書

1. 発明の名称

エポキシ樹脂組成物及びこれを用いたプリプレグと積層板の製法

2. 特許請求の範囲

1. エポキシ樹脂(A)、芳香族ビニル化合物と無水マレイン酸とを必須成分として得られる酸価が280以上の共重合樹脂(B)およびジシアンジアミド(C)を含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

2. エポキシ樹脂(A)中のエポキシ基1個に対して、共重合樹脂(B)中のカルボキシル基の数が0.2～2.0個およびジシアンジアミド(C)中の活性水素の数が0.1～2.0個となる割合で(A)、(B)および(C)成分を含有する請求項1記載の組成物。

3. 共重合樹脂(B)が酸価300～600のステレン-無水マレイン酸共重合樹脂である請求項2記載の組成物。

4. エポキシ樹脂(A)中のエポキシ基1個に対して、該共重合樹脂(B)中のカルボキシル基の数が

0.4～1.2個、ジシアンジアミド(C)中の活性水素の数が0.4～1.0個および該カルボキシル基と該活性水素の和が0.8～1.5個となる割合で(A)、(B)および(C)成分を含有する請求項3記載の組成物。

5. エポキシ樹脂(A)、芳香族ビニル化合物と無水マレイン酸とを必須成分として得られる酸価が280以上の共重合樹脂(B)およびジシアンジアミド(C)を含有するエポキシ樹脂組成物(I)を繊維質基材(II)に含浸してなることを特徴とするプリプレグの製法。

6. エポキシ樹脂(A)中のエポキシ基1個に対して、共重合樹脂(B)中のカルボキシル基の数が0.2～2.0個およびジシアンジアミド(C)中の活性水素の数が0.1～2.0個となる割合で(A)、(B)および(C)成分を含有する請求項5記載の製法。

7. 共重合樹脂(B)が酸価300～600のステレン-無水マレイン酸共重合樹脂である請求項6記載の製法。

8. エポキシ樹脂(A)中のエポキシ基1個に対して、該共重合樹脂(B)中のカルボキシル基の数が

(1)

(2)

0.4～1.2個、ジシアンジアミド(C)中の活性水素の数が0.4～1.0個および該カルボキシル基と該活性水素の和が0.8～1.5個となる割合で(A)、(B)および(C)成分を含有する請求項7記載の製法。

9. エポキシ樹脂(A)、芳香族ビニル化合物と無水マレイン酸とを必須成分として得られる酸価が280以上の共重合樹脂(B)およびジシアンジアミド(C)を含有するエポキシ樹脂組成物(I)を繊維質基材(II)に含浸した後、加熱成形することを特徴とする積層板の製法。

10. エポキシ樹脂(A)中のエポキシ基1個に対して、共重合樹脂(B)中のカルボキシル基の数が0.2～2.0個およびジシアンジアミド(C)中の活性水素の数が0.1～2.0個となる割合で(A)、(B)および(C)成分を含有する請求項9記載の製法。

11. 共重合樹脂(B)が酸価300～500のステレン-無水マレイン酸共重合樹脂である請求項10記載の製法。

12. エポキシ樹脂(A)中のエポキシ基1個に対して、該共重合樹脂(B)中のカルボキシル基の数が

(3)

化剤とを組合わせて用いる方法により製造されており、特に耐熱性、耐水性、電気特性などの面で満足すべきものではない。

耐熱性の向上の方法としてはポリイミドの使用が考えられるが、この場合は価格、耐水性、作業性などに問題が残されている。一方耐水性および電気特性の向上の方法としては、硬化剤として芳香族ビニル化合物と不飽和カルボン酸、好ましくは(メタ)アクリル酸とから得られる酸価が80～250の共重合樹脂を使用する方法(特開昭61-221235号公報)が報告されているが、耐熱性が不十分であり、耐熱性を更に向上させるために酸価のより高い共重合樹脂を使用すると耐水性の低下が大きいという問題もあった。

(課題を解決するための手段)

本発明者等は、この様な状況に鑑み、耐水性の低下なしに耐熱性の向上した電気絶縁材料用積層板の得られるブリアレグを得べく鋭意研究した結果、硬化剤として芳香族ビニル化合物と無水マレイン酸から得られる共重合樹脂とジシアンジア

(5)

ミドとを、好ましくは特定の割合で使用すると、酸価の高い共重合樹脂を使用しても耐水性の低下がほとんどなく、電気特性(特に低誘電率化)が良好でしかも耐熱性の向上が計れることを見出し、本発明を完成するに至った。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は耐熱性、耐水性、電気特性の優れた電気絶縁材料用積層板の得られるエポキシ樹脂組成物及びこれを用いたブリアレグと積層板の製法に関するものである。

(従来の技術)

電子機器用プリント配線基板として従来からエポキシ樹脂積層板が広く使用されているが、最近の電子機器の高速処理、実装密度の増大、配線パターンの細密化、表面実装方式への移行などに伴い、その耐熱性、耐水性の向上および低誘電率化が強く望まれている。

(発明が解決しようとする課題)

しかし、現在のエポキシ樹脂積層板は主としてエポキシ樹脂とジシアンジアミド等のアミン系硬

(4)

すなわち、本発明は、

エポキシ樹脂(A)、芳香族ビニル化合物と無水マレイン酸とを必須成分として得られる酸価が280以上の共重合樹脂(B)およびジシアンジアミド(C)を含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物、

エポキシ樹脂(A)、芳香族ビニル化合物と無水マレイン酸とを必須成分として得られる酸価が280以上の共重合樹脂(B)およびジシアンジアミド(C)を含有するエポキシ樹脂組成物(I)を、繊維質基材(II)に含浸してなることを特徴とするブリアレグの製法、および

エポキシ樹脂(A)、芳香族ビニル化合物と無水マレイン酸とを必須成分として得られる酸価が280以上の共重合樹脂(B)およびジシアンジアミド(C)を含有するエポキシ樹脂組成物(I)を繊維質基材(II)に

(6)

含浸した後、加熱成形することを特徴とする積層板の製法

を提供するものである。

本発明で用いるエポキシ樹脂(A)としては、分子内に少なくとも2個以上のエポキシ基を有する液状又は固型のエポキシ樹脂があげられる。エポキシ当量の制限は特にないが、通常2,000以下、好ましくは100~1,000のものを用いる。具体例としては例えばビスフェノールA型、ビスフェノールF型、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型などのエポキシ樹脂およびこれらの樹脂にBr, Clなどのハロゲン原子を導入したもの等があげられる。なかでもプリント配線基板用積層板に用いる場合にはビスフェノールAが、また難燃性を持たせない場合にはテトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂が好ましい。

共重合樹脂(B)としては、芳香族ビニル化合物と無水マレイン酸とを必須の成分として共重合させて得られる酸価が280以上、好ましくは、300~600の共重合樹脂が挙げられ、例えばステレ

(7)

ジアンジアミド(C)中の活性水素基の数が0.1~2.0個、好ましくは0.4~1.0個となる範囲が挙げられる。

本発明のエポキシ樹脂組成物(D)には、エポキシ樹脂(A)、共重合樹脂(B)およびジアンジアミド(C)の必須成分の他に、更に必要に応じて上記(B)および(C)以外の他の硬化剤、硬化促進剤、その他の添加剤、溶剤等を加えてもよい。

上記(B)および(C)以外の他の硬化剤としては、例えば無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等の酸無水物系硬化剤；ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、メタフェニレンジアミン等のアミン系硬化剤；フェノールノボラック樹脂等のノボラック系硬化剤等が挙げられる。又、硬化促進剤としては、例えばジメチルベンジルアミン等の3級アミン、イミダゾール系化合物等が挙げられる。

硬化剤成分、すなわち共重合樹脂(B)、ジアンジアミド(C)および必要により加えられる他の硬化

(8)

ン、ビニルトルエン、クロルスチレン、ブロムスチレン、メチルスチレン、ビニルピリジンなどの芳香族環に1個のビニル基を有する化合物と無水マレイン酸との共重合樹脂がある。なかでもステレンと無水マレイン酸との組合せがコスト的にも有利である。又、共重合樹脂(B)としては、酸無水基をアルコールにより部分的にエステル化したものや、上記2成分以外の他の重合性化合物、例えば(メタ)アクリル酸、フマル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、酢酸ビニル、アリールアルコール等を更に共重合成分として加えたもの等も使用できる。尚、酸価が280未満の場合には耐熱性が小さくなるので好ましくない。

共重合樹脂(B)の使用量としては、エポキシ樹脂(A)中のエポキシ基1個に対して、該共重合樹脂(B)中のカルボキシ基の数が0.2~2.0個、好ましくは0.4~1.2個となる範囲が挙げられる。

又、上記共重合樹脂(B)と共に必須の硬化剤成分として用いるジアンジアミド(C)の使用量としては、エポキシ樹脂(A)中のエポキシ基1個に対して、

(9)

剤の全配合量としては、エポキシ樹脂(A)中のエポキシ基1個に対して、共重合樹脂(B)中のカルボキシ基とジアンジアミド(C)中の活性水素と他の硬化剤中の活性基の和が0.3~2.0個、好ましくは0.8~1.5個となる範囲が挙げられる。

溶剤としては、エポキシ樹脂(A)、共重合樹脂(B)、ジアンジアミド(C)およびその他の硬化剤等をいずれも溶解できるものが好ましい。例えばアセトン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド、メチルセロソルブ、トルエン、キシレン等が挙げられ、それぞれ単独で、あるいは2種以上混合して使用することができる。

溶剤の使用量は、特に限定されないが、なかでもエポキシ樹脂(A)と共重合樹脂(B)と、ジアンジアミド(C)とからなる樹脂分の合計100重量部に対して25~100重量部となる範囲が好ましい。

本発明で用いる繊維質基材(E)としては、例えば紙、ガラス布、ガラス不織布等が挙げられる。尚、これらはシラン系カップリング剤等の表面処理剤で予め表面処理されたものであってもよい。

(10)

本発明の方法によりプリプレグを得る方法としては、例えばエポキシ樹脂(A)と共重合樹脂(B)とジシアンジアミド(C)とを必須成分とし、更に必要に応じて(B)、(C)以外の硬化剤、硬化促進剤、その他の添加剤、溶剤等を添加してなる液状のエポキシ樹脂組成物(I)を繊維質基材(II)に含浸させた後、100~200℃の乾燥機中で0.5~30分間乾燥、半硬化(B-ステージ化)させる方法等が挙げられる。

又、積層板を得る方法としては、例えば上記の様に得た液状のエポキシ樹脂組成物(I)を繊維質基材(II)に含浸させた後、必要に応じて乾燥、半硬化を行い、次いで加熱成形する方法等が挙げられる。加熱成形法としては、例えば圧力10~100 kgf/cm<sup>2</sup>、温度130~180℃の条件で30~180分間加熱加圧する成形法等がある。

尚、プリプレグおよび積層板中の樹脂分としては30~60重量%が好ましい。

(実施例)

以下に参考例、実施例、比較例を挙げて本発明

(11)

部、無水マレイン酸17部およびターシャリブチルベンゾエート0.5部の割合で混合してなるモノマー混合液を用いた以外は参考例1と同様にして、酸価350のステレン-無水マレイン酸共重合樹脂(B-2)を得た。

参考例3(同上)

メチルイソブチルケトン50部、ステレン37.5部、無水マレイン酸12.5部およびターシャリブチルベンゾエート0.5部の割合で混合してなるモノマー混合液を用いた以外は参考例1と同様にして酸価250のステレン-無水マレイン酸共重合樹脂(B-3)を得た。

実施例1~5および比較例1~5

表-1に示す割合でエポキシ樹脂、ステレン-無水マレイン酸共重合樹脂、ジシアンジアミド、ジメチルホルムアミド、メチルセロソルブ、ジメチルベンジルアミンおよびメチルエチルケトンを混合して含浸用の樹脂液を得た後、この樹脂液をガラス布〔日東紡績(株)製WE-18K-104-BZ<sub>2</sub>〕に含浸させ、30分間風乾した後、130℃、3分間

(13)

を具体的に説明する。尚、例中の部および%は原則として重量基準である。

参考例1(ステレン-無水マレイン酸共重合樹脂の合成)

攪拌機を備えた内容積5ℓの滴液型反応器をステレン50部とメチルイソブチルケトン50部の割合で混合した混合物で満たし、攪拌しながら105℃まで昇温し、以後この温度を保持しながらメチルイソブチルケトン50部、ステレン25部、無水マレイン酸25部およびターシャリブチルベンゾエート0.5部の割合で混合してなるモノマー混合液を毎時200ccの割合で供給すると共に、この供給量に見合う分のポリマー溶液を抜き出しつつ100時間重合を行った。反応液を反応器から取り出した後、真空下50℃から200℃まで徐々に昇温しながら揮発物を除き、酸価450のステレン無水マレイン酸共重合樹脂(B-1)を得た。

参考例2(同上)

メチルイソブチルケトン50部、ステレン33

(12)

の条件で熱風循環式乾燥器にて半硬化させてプリプレグを得た。

このプリプレグ9枚を重ね合せて加熱加圧成形機内に配し、140℃、40 kgf/cm<sup>2</sup>の条件で20分間、次いで170℃、40 kgf/cm<sup>2</sup>の条件で60分間加熱加圧成形して厚さ1.6mm、樹脂分含有率39%の積層板を得た。

この積層板を用いて下記条件で煮沸吸水率と誘電率を測定すると共に、上記樹脂液をガラスプレートに含浸させ、170℃、90分間の条件で熱風乾燥器にて硬化させた直径1mm、樹脂分含有率40%の試料を用いてTBA法(Torsional Braid Analysis)によりガラス転移点(T<sub>g</sub>)を測定した。結果を表-1に示す。

煮沸吸水率(%)：120℃、1時間、2時間、4時間および6時間の条件でプレッシャークッカーテストを行った積層板の吸水率を求めた。

誘電率(ε)：積層板の誘電率をJIS C-6481に基づいて、1MHz、25℃の条件でQメーターにて測定した。

(14)

尚、エポキシ樹脂としては以下の4種類を用いた。

エピクロン 1120-80M : 大日本インキ化学工業(株)

製テトラプロモビスフェノールA-ビスフェノールA型臭素化エポキシ樹脂、樹脂分80%のメチルエチルケトン溶液、エポキシ当量485、臭素含有率20% (樹脂分に対して)。

エピクロン 153-60M : 同上社製テトラプロモビス

フェノールA型エポキシ樹脂、樹脂分60%のメチルエチルケトン溶液、エポキシ当量400、臭素含有率48% (樹脂分に対して)。

エピクロン 850 : 同上社製ビスフェノールA型

液状エポキシ樹脂、エポキシ当量190、粘度13000 cps (25℃)。

エピクロン N-673-70M : 大日本インキ化学工業

(株) 製クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、樹脂分70%のメチルエチルケトン溶液、エポキシ当量210。

(15)

表 - 1

項 目	実 施 例					比 較 例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
エポキシ樹脂 (部)	エポクロン 1120-80M	100	-	-	79	125	-	-	-	-
	エポクロン 153-60M	-	133	60	87	16	167	100	107	117
	エポクロン 850	-	-	24	28	-	-	40	-	-
	エポクロン N-673-70M	-	-	-	18	-	-	-	-	-
スチレン-無水マレイン酸 共重合樹脂 (部)	(B-1)	20	20	40	-	15	-	-	-	-
	(B-2)	-	-	-	20	-	-	-	-	-
	(B-3)	-	-	-	-	-	-	-	36	30
ジシアジンアミド (部)	1.4	1.7	1.8	3.5	3.1	3.9	4.7	6.8	0.6	0.0
5 / 3.5 / 0.2										
メチルエチルケトン (部)	31.5	0.0	27.9	18.4	23.5	28.8	0	16.4	7.8	3.3
エポキシ樹脂1個当りの 活性水素の数(個)	1.00/0.40	0.80/0.40	1.00/0.40	0.45/0.60	0.55/0.70	0/0.90	0/0.90	0/0.90	1.00/0.18	0.76/0.00
ガラス転移点 T <sub>g</sub> (°C)	180	205	230	220	190	138	178	161	183	179
煮沸脱水率 (%)	1時間	0.16	0.16	0.15	0.15	0.20	0.23	0.22	0.32	0.25
	2時間	0.26	0.25	0.26	0.27	0.25	0.34	0.38	0.46	0.39
	4時間	0.45	0.41	0.39	0.46	0.40	0.60	0.60	0.63	0.57
	6時間	0.59	0.50	0.48	0.55	0.49	0.79	0.82	0.70	0.65
誘電率 (-)	4.3	4.3	4.3	4.4	4.4	4.5	4.6	4.5	4.3	4.4

(16)



( 発 明 の 効 果 )

実施例および比較例の結果を比較してみれば明らかな様に、本発明エポキシ樹脂およびこれを用いて得られたプリプレグは、酸価の高い芳香族ビニル化合物と無水マレイン酸とからなる共重合樹脂を用いているにもかかわらず、耐水性が良好で、かつ耐熱性および電気特性に優れた積層板が得られるという利点がある。

代理人 弁理士 高 橋 勝 利